

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53117

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 6 5 D 1/09

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 6 5 D 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-189224

(22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000253503

麒麟麦酒株式会社

東京都中央区新川二丁目10番1号

(71) 出願人 392022570

株式会社サムコインターナショナル研究所

京都府京都市伏見区竹田田中宮町33番地

(72) 発明者 永嶋 一史

東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号 麒麟

麦酒株式会社内

(72) 発明者 嶋 英明

京都府京都市伏見区竹田田中宮町33番地

株式会社サムコインターナショナル研究所  
内

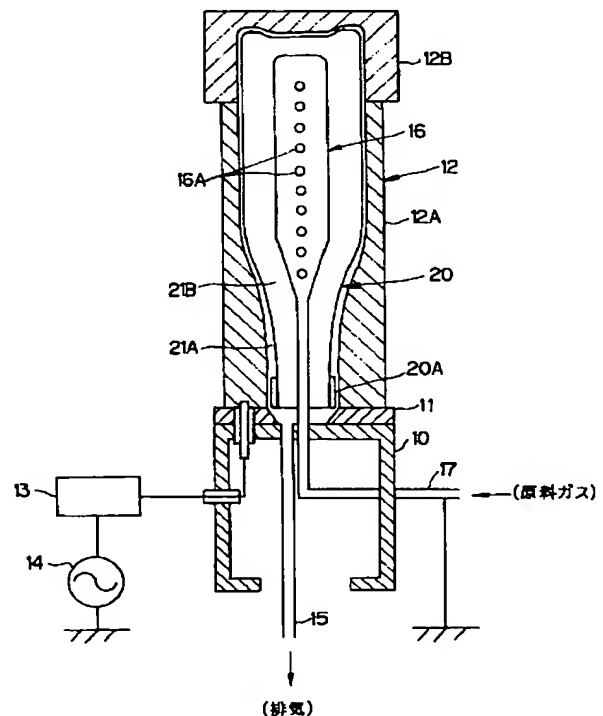
(74) 代理人 弁理士 石川 泰男

(54) 【発明の名称】 炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置および製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プラスチック容器の特質を維持したままでプラスチックの有するガスバリア性および収着の問題を解消し、リターナブルな使用を可能にしてプラスチック容器の使用範囲と使用形態の拡大を図ることが出来るとともに、安価で連続生産することができ、しかも取扱いにおいて損傷の虞のない炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置および製造方法を提供する。

【構成】 プラスチック容器20を収容し収容される容器の外形とほぼ相似で容器の外形よりも僅かに大きい空所が外部電極12に形成され、この空所内に収容される容器の口部12Aが当接される絶縁板11により外部電極12が絶縁され、空所内に収容された容器の内側に容器の口部から内部電極16が挿入されるとともにこの内部電極が接地され、外部電極の空所内に収容された容器の内側に原料ガス供給管17から原料ガスが供給された後、外部電極に高周波電源14により高周波が印加されプラズマが発生されて容器の内壁面に硬質炭素膜が形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 容器を収容するために形成され収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を有する中空状の外部電極と、この外部電極の空所内に容器が収容された際にこの容器の口部が当接されるとともに外部電極を絶縁する絶縁部材と、接地され外部電極の空所内に収容された容器の内側に容器の口部から挿入される内部電極と、外部電極の空所内に連通されて空所内の排気を行う排気手段と、外部電極の空所内に収容された容器の内側に原料ガスを供給する供給手段と、外部電極に接続された高周波電源とを備えていることを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 2】 前記内部電極の外形が外部電極の空所内に収容される容器の内壁面の形状とほぼ相似形に形成されている請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 3】 前記内部電極に原料ガスの吹出し孔が形成され、前記供給手段から供給される原料ガスが、内部電極の吹出し孔から外部電極の空所内に収容された容器内に吹き出される請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 4】 前記内部電極の吹出し孔が、1 個又は複数個形成されている請求項 3 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 5】 前記絶縁部材に溝部が形成され、この絶縁部材に外部電極の空所内に収容された容器の口部が当接された際、外部電極の内壁面と容器の外壁面との間に形成される空間と容器の内部とが溝部によって連通される請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 6】 前記容器が飲料用ボトルである請求項 1 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項 7】 容器を収容し収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を外部電極に形成し、この空所内に収容される容器の口部が当接される絶縁部材により外部電極を絶縁し、空所内に収容された容器の内側に容器の口部から内部電極を挿入するとともにこの内部電極を接地し、外部電極の空所内を排気し、外部電極の空所内に収容された容器の内側に原料ガスを供給した後、外部電極に高周波を印加することを特徴とする炭素膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項 8】 前記容器が飲料用ボトルである請求項 7 に記載の炭素膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、内壁面を硬質炭素膜によりコーティングされたプラスチック容器の製造装置および製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、プラスチック容器は、その成形の容易性や軽量性、さらには低コストである点等の種々の特性から、食品分野や医薬品分野等の様々な分野において、包装容器として広く使用されている。

【0003】 しかしながら、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素のような低分子ガスを透過する性質を有し、さらに低分子有機化合物が内部に収着してしまうという性質を有しているため、プラスチック容器はガラス等の他の容器に比べて、その使用対象や使用形態が様々な制約を受ける。

【0004】 ここで、収着とは、プラスチックの組成中に低分子有機化合物が浸透し拡散してプラスチック中に吸収されている現象をいう。例えば、ビール等の炭酸飲料をプラスチック容器に充填した場合、プラスチックを透過して容器の内部に浸透する酸素によって、内容物である飲料が経時的に酸化を起し劣化してしまったり、また炭酸飲料の炭酸ガスがプラスチックを透過し容器の外部に放出されてしまうため、炭酸飲料が気の抜けた飲料になってしまう。

【0005】 また、オレンジジュース等の香気成分を有する飲料をプラスチック容器に充填した場合、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分（例えばオレンジジュースのリモネン等）がプラスチックに収着されるため、飲料の香気成分の組成がバランスを崩して、飲料の品質が劣化してしまう虞が有る。

【0006】 また、プラスチック容器については、その組成中に含まれる低分子化合物の溶出が問題になる場合が有る。すなわち、プラスチック容器に純度を要求される内容物（特に液体）を充填した場合、プラスチック組成中に含まれている可塑剤や残留モノマ、その他の添加剤が内容物中に溶出し、内容物の純度を損なったりする可能性が有る。

【0007】 一方、使用済み容器の回収が、現在、社会問題化しており、資源のリサイクル化が進められているが、プラスチック容器を再充填容器として使用しようとしても、ガラス容器の場合と異なり、使用後回収までの間、環境中に放置されていると、その間にカビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチック容器に収着する。この収着した低分子有機化合物は、洗浄後もプラスチック内に残存するため、プラスチック容器を再充填容器として使用する場合、収着された低分子有機化合物が異成分として充填された内容物中に徐々に溶け出してしまい、内容物の品質低下や衛生上の問題が生じる。このため、プラスチック容器は、リターナブル容器として使用されている例はほとんどない。

【0008】 上記のようなプラスチック容器の低分子ガスを透過する性質や低分子有機化合物が内部に収着してしまうという性質を抑制するために、プラスチックを配向させ結晶化度を向上させたり、より収着性の低いプラ

スチックやアルミの薄膜等を積層する方法も使用されているが、何れもプラスチック容器の特質を維持したままで、ガスバリア性や収着の問題を完全に解決することは出来ていない。

【0009】ここで、近年、DLC (Diamond Like Carbon) 膜の薄膜形成技術が知られてきており、従来、ビーカやフラスコ等の実験器具をDLC膜によりコーティングしたものが知られている。このDLC膜は、炭素間のSP<sup>3</sup>結合を主体としたアモルファスな炭素で、非常に硬く、絶縁性に優れ、高屈折率で非常に滑らかなモルフォロジを有する硬質炭素膜である。

【0010】従来、このようなDLC膜の形成技術をビーカやフラスコ等の実験器具のコーティングに使用したものとしては、特開平2-70059号公報に記載されたものがある。

【0011】この特開平2-70059号公報に記載されたDLC膜の形成装置は、次のようなものである。すなわち、図16に示すように、炭素源ガスの導入口1Aと排気孔1Bを有する反応室1内に陰極2が配置され、この陰極2に形成された空所2A内にビーカ等の実験器具3が収容される。そして、この実験器具3の内側にアースされた陽極4が挿入された後、反応室1内が排気孔1Bからの排気によって減圧される。そして、導入口1Aから炭素源ガスが導入された後、陰極3に高周波電源5から高周波が印加され、炭素源ガスが励起されて発生するプラズマにより、実験器具3の表面にDLC膜が形成される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したDLC膜の形成装置は、反応室1内に陰極2および陽極4が収容され、反応室1の容積がコーティング対象である実験器具3の大きさに比べて非常に大きいため、真空操作にかかる時間とエネルギーの無駄が多く、さらに、このDLC膜の形成装置は形成速度が10~1000Å/分であり、その生成速度が遅いため、安価に連続生産することは困難であるという問題を有している。

【0013】この従来のDLC膜の形成装置は、ビーカやフラスコ等の実験器具を対象としこれに付加価値をつけることを目的にしているため、製造コストや製造時間をあまり問題にしていないが、ビールやオレンジジュース等の飲料用の充填容器は、安価なものが大量に必要とされるため、このDLC膜形成装置を飲料用容器の製造に使用することは出来ない。

【0014】また、上記したDLC膜の形成装置によれば、炭素源ガスが陰極2とコーティング対象である実験器具3との間の隙間にも回り込むため、器具3の内面に限定してコーティングを行うことが出来ない。

【0015】飲料用の充填容器は、ビーカやフラスコ等の実験器具の場合と違って、工場内の製造工程においてまた販売ルートにおいて、充填容器同士がぶつかったり

擦れあったりする機会が多い。このため、飲料用の充填容器の外面にDLC膜を形成した場合、このDLC膜は薄く硬いものであるので、DLC膜自体が損傷して、充填容器の商品価値を損なうことが考えられる。したがって、飲料用の充填容器については、容器の内壁面にのみDLC膜を形成するようにすることが要求される。

【0016】この発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものである。すなわち、この発明は、プラスチック容器の特質を維持したままでプラスチックの有するガスバリア性および収着の問題を解消し、リターンナブルな使用を可能にしてプラスチック容器の使用範囲と使用形態の拡大を図ることが出来るとともに、安価で連続生産することができ、しかも取扱いにおいて損傷の虞のない炭素膜コーティングプラスチック容器を製造することのできる製造装置ならびに製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、容器を収容するために形成され収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を有する中空状の外部電極と、この外部電極の空所内に容器が収容された際にこの容器の口部が当接されるとともに外部電極を絶縁する絶縁部材と、接地され外部電極の空所内に収容された容器の内側に容器の口部から挿入される内部電極と、外部電極の空所内に連通されて空所内の排気を行う排気手段と、外部電極の空所内に収容された容器の内側に原料ガスを供給する供給手段と、外部電極に接続された高周波電源とを備えていることを特徴とする。そしてさらに、この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、内部電極の外形が外部電極の空所内に収容される容器の内壁面の形状とほぼ相似形に形成されており、この内部電極に原料ガスの吹出し孔が形成され、供給手段から供給される原料ガスが、内部電極の吹出し孔から外部電極の空所内に収容された容器内に吹き出されるようになっており、この内部電極の吹出し孔が、1個又は複数個形成されており、また、絶縁部材に溝部が形成され、この絶縁部材に外部電極の空所内に収容された容器の口部が当接された際、外部電極の内壁面と容器の外壁面との間に形成される空間と容器の内部とが溝部によって連通されていることを特徴としている。

【0018】また、上記目的を達成するために、この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、容器を収容し収容される容器の外形とほぼ相似形の空所を外部電極に形成し、この空所内に収容される容器の口部が当接される絶縁部材により外部電極を絶縁し、空所内に収容された容器の内側に容器の口部から内部電極を挿入するとともにこの内部電極を接地し、外部電極の空所内を排気し、外部電極の空所内に収容された容器の内側に原料ガスを供給した後、外部電極に高周波

を印加することを特徴としている。

【0019】

【作用】上記炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置および製造方法は、外部電極内にプラスチック容器が差し込まれて、収容される。このとき、内部電極が容器内に挿入される。そして、口部が絶縁部材に当接されて容器が外部電極内に位置決めされた後、外部電極内が密閉される。このとき、外部電極の内壁面と容器の外壁面との間の間隔は、ほぼ均一に保たれており、かつ容器の内壁面と内部電極の外壁面との間の間隔も、ほぼ均一に保たれている。

【0020】この後、外部電極内の空気を排気手段により排気して、外部電極内を真空にする。このとき、絶縁部材に形成された溝部によって、容器の内部空間のみならず容器の外壁面と外部電極の内壁面との間の外部空間も排気されて、真空にされる。

【0021】この後、供給手段から原料ガスが供給され、内部電極に形成された吹き出し孔から真空状態の内部空間に吹き出される。この原料ガスの供給後、外部電極に高周波電源から電力が投入される。この電力の投入によって、外部電極と内部電極間にプラズマが発生される。このとき、内部電極は接地されているが、外部電極は絶縁部材により絶縁されているため、外部電極に負の自己バイアスが発生し、これによって外部電極に沿った容器の内壁面に炭素膜が均一に形成される。

【0022】

【実施例】以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1は、この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器を製造するための製造装置を示している。この製造装置は、基台10上にセラミック製の絶縁板11が取り付けられ、この絶縁板11上に外部電極12が取り付けられている。この外部電極12は、DLC膜形成のための真空チャンバを兼ねているものであり、その内部にコーティング対象の容器20を収容するための空間が形成されている。この外部電極12内の空間はそこに収容される容器20の外形よりも僅かに大きくなるように形成されている。この容器20は、飲料用ボトルであるが、他の用途に使用される容器であってもよい。

【0023】外部電極12は、本体部12Aと、この本体部12Aの上部に着脱自在に取り付けられて本体部12Aの内部を密閉するようになっている蓋体12Bとから構成されている。この外部電極12には、整合器13を介して高周波電源14が接続されている。また、外部電極12内の空間には、排気管15が連通されており、図示しない真空ポンプによって空間内の空気が排気されるようになっている。

【0024】外部電極12の空間内には、内部電極16が挿入され、空間の中心部に位置するように配置されている。この内部電極16は、その外形が容器20の口部

20Aから挿入可能でかつ容器20の内部形状とほぼ相似形になるように形成されている。外部電極12と内部電極16との間隔は、あらゆる位置において、10～150mmの範囲でほぼ均一に保たれるようにするのが好ましい。

【0025】この内部電極16には、原料ガス供給管17が接続されていて、図示しないガス流量制御器を介してこの原料ガス供給管17に原料ガスが流入され、内部電極16に形成された吹き出し孔16Aから吹き出されるようになっている。この吹き出し孔16Aは、吹き出した原料ガスを均一に拡散させるために、図示のように内部電極16の側部に複数個形成されることが好ましいが、原料ガスが直ぐに均一に拡散されるような場合は、内部電極16の頂部に1個形成するようにしても良い。内部電極16は、原料ガス供給管17を介してアースされている。

【0026】絶縁板11には、図2および3に拡大して示すように、複数個（この実施例では4個）の溝11Aが形成されており、図2から分かるように、外部電極12内に容器20が収容され容器20の口部20Aが絶縁板11に当接された状態で、外部電極12の内壁面と容器20の外壁面との間に形成される容器の外部空間21Aと排気管15とが、溝11Aを介して連通されるようになっている。

【0027】次に、上記製造装置によるDLC膜の形成の方法について説明する。外部電極12内には、蓋体12Bを外した状態で、本体部12Aの上部開口部からプラスチック製の容器20が差し込まれて、収容される。このとき、内部電極16は、容器20の口部20Aから容器20内に挿入される。そして、口部20Aが絶縁板11上に当接されて容器20が外部電極12内に位置決めされた後、蓋体12Bが閉められて、外部電極12内が密閉される。このとき、外部電極12の内壁面と容器20の外壁面との間の間隔は、ほぼ均一に保たれており、かつ容器20の内壁面と内部電極16の外壁面との間の間隔も、ほぼ均一に保たれている。

【0028】この後、外部電極12内の空気を真空ポンプにより排気して、外部電極12内を真空にする。このとき、絶縁板11に形成された溝11Aによって、容器20の内部空間21Bのみならず容器20の外壁面と外部電極12の内壁面との間の外部空間21Aも排気されて、真空にされる。これは、外部空間21Aも真空にしておかないと、後述するプラズマ発生の際に、この外部空間21A内が高温になり、容器20のプラスチック材質に悪影響を与えるためである。

【0029】この時の真空度は、 $10^{-2} \sim 10^{-5}$  torrが望ましい。これは、 $10^{-1}$ 以上の真空度で良いとすると容器内に不純物が多くなり過ぎ、 $10^{-5}$ 未満の真空度にしようすると、排気するのに時間とエネルギーがかかり過ぎるためである。

【0030】この後、図示されていないガス流量制御器から原料ガス供給管 17 に炭素源の原料ガスが供給され、内部電極 16 に形成された吹出し孔 16A から真空状態の内部空間 21B 内に吹き出される。この原料ガスの供給量は、1～100ml/min が好ましく、この原料ガスの供給によって、内部空間 21B 内の圧力が 0.5～0.001 torr 以内に調整される。

【0031】ここで、外部空間 21A 内は溝 11A を介して排気されるため、外部空間 21A 内の圧力は内部空間 21B 内の圧力よりも少し遅れて低下する。このため、排気直後は外部空間 21A 内の圧力が内部空間 21B よりも僅かに高くなっている。したがって、排気直後に原料ガスを供給するようにすれば、内部空間 21B 内に吹き出された原料ガスが外部空間 21A 内に入り込むことはない。

【0032】原料ガスとしては、常温で気体または液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。そして、特に、炭素数が 6 以上のベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。これらの原料は、単独で用いても良いが、2 種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらに、これらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いる様にしても良い。

【0033】この原料ガスの供給後、外部電極 12 に整合器 13 を介して高周波電源 14 から電力が投入される。この電力の投入によって、外部電極 12 と内部電極 16 間にプラズマが発生される。このとき、内部電極 16 はアースされているが、外部電極 12 は絶縁板 11 により絶縁されているため、外部電極 12 に負の自己バイアスが発生し、これによって外部電極 12 に沿った容器 20 の内壁面に DLC 膜が均一に形成される。

【0034】すなわち、容器 20 の内壁面における DLC 膜の形成は、改良されたプラズマ CVD 法により行われる。このプラズマ CVD 法によれば、低温プラズマを利用することで、DLC 膜の形成時の温度が比較的低い温度に設定できるため、プラスチックのような耐熱性の悪い物品を基盤とする場合に好適であり、しかも比較的安価で広い面積の DLC 膜の形成を行うことが出来る。

【0035】ここで、低温プラズマとは、反応器内部が低圧に維持されている場合、プラズマ中の電子温度が高く、イオンや中性分子の温度がそれに比べて著しく低い状態のプラズマ、すなわち、いわゆる非平衡状態のプラズマのことをいう。

【0036】外部電極 12 と内部電極 16 の間にプラズマが発生すると、絶縁されている外部電極 12 の内壁面に電子が蓄積するため、この外部電極 12 が負電位に自己バイアスされる。外部電極 12 側には、この蓄積電子のために 500～1000V 程度の電位降が生じる。このとき、プラズマ中に炭素源となる炭酸ガスが存在す

ることによって、プラスにイオン化された炭素源が外部電極 12 に沿うように位置されている容器 20 の内壁面に選択的に衝突し、ついで近接する炭素同士が結合することによって、容器 20 の内壁面に極めて緻密な DLC 膜からなる硬質炭素膜が形成される。

【0037】なお、DLC 膜からなる硬質炭素膜とは、*i* カーボン膜または水素化アモルファスカーボン膜 (a-C:H) とも呼ばれる硬質炭素膜のことで、SP<sup>3</sup> 結合を主体にしたアモルファスな炭素膜のことである。

【0038】DLC 膜の膜厚は、高周波の出力、容器 20 内の原料ガスの圧力、供給ガス流量、プラズマ発生時間、自己バイアスおよび原料の種類等に依存するが、低分子有機化合物の収着抑制効果およびガスバリア性の向上効果と、プラスチックとの密着性、耐久性および透明性等との両立を図るため、0.05～5 μm となるようにするのが好ましい。

【0039】また、DLC 膜の膜質も、同様に、高周波の出力、容器 20 内の原料ガスの圧力、供給ガス流量、プラズマ発生時間、自己バイアスおよび原料の種類等に依存する。高周波出力の増加、容器 20 内の原料ガスの圧力減少、供給ガスの流量減少、自己バイアスの増加および原料の炭素数の低下等は、何れも DLC 膜の硬化、緻密さの向上、圧縮応力の増大および脆さの増大の原因になる。このため、プラスチックとの密着性および膜の耐久性を維持しつつ低分子有機化合物の収着抑制効果やガスバリア効果を最大限に発揮させるには、高周波出力が 50～1000W、容器 20 内の原料ガス圧が 0.2～0.01 torr、供給ガスの流量が 10～50ml/min、自己バイアスが -200～-1000V、原料ガスの炭素数が 1～8 個程度になるように設定されるのが好ましい。

【0040】なお、DLC 膜とプラスチックとの密着性をさらに向上させるために、DLC 膜を形成する前に、アルゴンや酸素などの無機ガスによってプラズマ処理を行い、容器 20 の内壁面を活性化させる様にしても良い。

【0041】図 4 は、以上のようにして DLC 膜が形成されたプラスチック容器の側断面を示している。図中、20A はプラスチック材を、20B はプラスチック材 20A の内壁面に形成された DLC 膜をそれぞれ示している。このように、内壁面を DLC 膜 20B によってコーティングされたプラスチック容器は、酸素や二酸化炭素のような低分子無機ガスの透過度を著しく減少させることが出来るだけでなく、臭いを有する各種の低分子有機化合物の収着を、完全に抑制することが出来る。また、この DLC 膜の形成によって、プラスチック容器の有する透明性を損なうこともない。

【0042】なお、容器 20 を形成するプラスチック材としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロオレフィンコポリマ樹脂、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、ポリー4-メチルペンテンー1樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、アイオノマ樹脂、ポリスルホン樹脂および4フッ化エチレン樹脂などが挙げられる。

【0043】上記製造装置および製造方法によって製造された炭素膜コーティングプラスチック容器について行った(1) DLCの膜厚、(2) DLCの密度、(3) 密着性1、(4) 密着性2、(5) 耐アルカリ性、(6) 炭酸ガスバリア性、(7) 酸素ガスバリア性、(8) 低分子有機化合物(香氣成分)の収着性の各評価の結果は、下記の通りである。

【0044】なお、各評価は、以下の方法により行った。

#### (1) DLCの膜厚

予め容器の内面にマジックインキ等でマスキングを行って、DLCを被覆した後、ジエチルエーテル等でマスキングを除去し、Veeco社製、表面形状測定器DECTACK3によって膜厚を測定した。

#### (2) DLCの密度

成膜前と成膜後の重量差を測定し、(1)で求めた膜厚から密度を算出した。

#### (3) 密着性1

容器の側壁部について、JISK5400の基盤目テープ法に準じて、以下の条件で行った。

【0045】①切り傷のすきま間隔：1mm

②ます目の数：100

#### (4) 密着性2

容器の側壁部について、新東科学製 連続加重式引掻試験機HEIDON22を使用して、以下の条件で行った。密着の程度は、膜が剥がれ始めたときの引掻針にかかる垂直加重で表した。

【0046】

①引掻針の素材、形状：ダイヤ、50μR

②加重速度：100g/min

③テーブル速度：1000mm/min

#### (5) 耐アルカリ性

水酸化ナトリウムを10wt%となるように添加したアルカリ溶液を容器内部に充填し、75℃の湯浴中に24時間浸漬し、DLCの形状変化、剥離の有無を確認した。結果は24時間以上の浸漬で変化のないものを優、12時間以上の浸漬で変化のないものを良として表した。

#### (6) 炭酸ガスバリア性

MODERN CONTROL社製PERMATRAN

C-4型を使用して、炭酸ガスの透過量を25℃で測定した。

#### (7) 酸素ガスバリア性

MODERN CONTROL社製OX-TRANTWINを使用して、酸素の透過量を40℃で測定した。

#### (8) 低分子有機化合物(香氣成分)の収着性

環境材の一種として臭いを有する低分子有機化合物(香氣成分)を使用し、松井らの方法(J. Agric. Food. Chem., 1992, 40, 1902-1905)を参考にして試験を行った。

【0047】手順は以下の通りである。

①各種香氣成分(n-オクタン、n-オクタナール、n-オクタノール、ヘキサン酸エチル、d-リモネン)をそれぞれ100ppm添加した0.3%シュガーエステル溶液を作り、モデルフレーバ溶液とする。

【0048】②モデルフレーバ溶液を容器に700ml充填し、蓋をした後、20℃で1カ月間保管する。

③1カ月後、モデルフレーバ溶液を廃棄し、60℃の蒸留水で容器の内部を洗浄した後乾燥させる。

【0049】④ジエチルエーテルを充填し、容器に収着した香氣成分を抽出する。

⑤ジエチルエーテルを容器から取りだし、無水硫酸ナトリウムを添加して脱水する。

【0050】⑥アミルベンゼンを内標準としてガスクロマトグラフによって定量分析を行う。結果は、1ppmの香氣成分が存在する水溶液が容器中にある場合、容器に収着する香氣成分の量をμgで表示する。従って、単位はμg/ppm/bottleとなる。

【0051】〔試験1〕プラスチック容器として容量700mlのポリエチレンテレフタレート樹脂製容器(三井ペット樹脂(株)製PET樹脂、タイプL125)を図1の外部電極12内に収納し、固定した。

【0052】次に、真空ポンプを作動させ、外部電極12内を10<sup>-4</sup> torr以下まで真空(背圧)にした後、前処理としてアルゴンを30ml/minの流速で圧力が0.04 torrとなるようにプラスチック容器内部に導入し、300WのRf電力を投入して容器内面をプラズマ処理した。その後、補助ガスにアルゴンを用い、原料ガスとしてトルエン、シクロヘキサン、ベンゼンまたはp-キシレンを容器内部に導入し、図5に示した条件で容器の内面にDLCを均一に被覆した。

#### 【0053】試験結果

膜厚、成膜速度、密度、密着性1、密着性2、耐アルカリ性の各評価の結果は図6に示す通りである。密度はいずれも2.00g/cm<sup>3</sup>を越えており、膜は極めて緻密であった。

【0054】基盤目試験の結果、ポリエチレンテレフタレート樹脂との密着性は良好で、実際の使用に十分耐えられることが明らかになった。また、耐アルカリ性は問題なく、DLCの膜がきわめて安定しており、ポリエチ



レンテフタレート樹脂を完全に保護していることが判明した。

【0055】酸素透過度、二酸化炭素透過度及び各種香気成分の収着の程度に関しては、その結果が図7に示されている。緻密なDLCの膜は香気成分の収着を完全に抑制するだけでなく、酸素及び二酸化炭素の透過を効果的に抑制した。

【0056】また、DLCを内面に被覆したプラスチック容器の胴部の紫外可視領域における透過スペクトルが、図8に示されている。約500nm前後から紫外部にかけて透過率が急激に減少しており、DLC膜のコーティングは、内容物の紫外線による劣化をも抑制するのに有効であることが示唆された。

【0057】図9は、試験1の条件でプラスチック容器の胴部に被覆された薄膜のラマン・スペクトルである。

【試験2】プラスチック容器として容量700mlのポリアクリロニトリル・スチレンコポリマ樹脂製容器（三菱モンサント化成製：PAN樹脂、タイプL700）が使用される以外は、試験1と同様の方法により容器内面にDLC膜を形成した。DLC膜の形成の条件は図10に示される通りである。また、試験1と同様にして、膜厚、密度、密着性1、密着性2、耐アルカリ性、炭酸ガスバリア性、酸素ガスバリア性および低分子有機化合物の収着性について各試験を行った。

【0058】試験結果

膜厚、膜形成速度、密度、密着性1、密着性2および耐アルカリ性についての試験結果は、図11に示される通りである。膜厚および密度については、試験1の場合と同様に、良好であった。また、密着性1および密着性2については、試験1の場合と同様に問題がなく、DLCとアクリロニトリル・スチレンコポリマ樹脂との密着性はポリエチレンテレフタレート樹脂と同様で、実用上問題のないことが判明した。

【0059】酸素透過度、二酸化炭素透過度及び各種香気成分の収着の程度については、その結果が図12に示されている。すなわち、アクリロニトリル・スチレンコポリマ樹脂は本来ガスバリア性に優れており、さらに、DLCを被覆したことで、酸素及び二酸化炭素の透過量が極めて低いレベルに達することが明らかになった。各種香気成分の収着量は、試験1と同様に、検出限界以下であり、官能評価においても問題なかった。

【0060】【試験3】プラスチック容器として容量700mlのシクロオレフィンコポリマ樹脂製容器（三井石油化学製：COC樹脂タイプAPL6015）を使用した以外は、試験1と同様の方法により、DLCを容器内部に被覆した。DLC膜の形成の条件は図13に示されている。また、試験1と同様に、膜厚、密度、密着性1、密着性2、耐アルカリ性、炭酸ガスバリア性、酸素ガスバリア性及び低分子有機化合物の収着性のそれぞれの試験を行った。

【0061】試験結果

膜厚、成膜速度、密度、密着性1、密着性2、耐アルカリ性の各試験の結果は図14に示されている。試験1及び試験2と同様に、いずれの試験項目についても問題はなく、特にプラスチック容器とDLCとの密着性は極めて良好であった。

【0062】酸素透過度、二酸化炭素透過度及び各種香気成分の収着性については、その結果が図15に示されている。シクロオレフィンコポリマ樹脂はオレフィン系樹脂であるため、酸素透過度、二酸化炭素透過度および香気成分収着量が比較的大きいが、DLCにより被覆することにより、かなりのレベルまで抑制できることが判明した。

【0063】

【発明の効果】以上のように、この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置および製造方法によれば、製造時間が短くエネルギーの無駄も無いために、安価な炭素膜コーティングプラスチック容器を連続生産することが可能になる。さらに、炭素膜を容器の内壁面にのみ限定して形成することが出来る。

【0064】内部電極が容器の内壁面の形状とほぼ相似形に形成されることによって、炭素膜を容器の内壁面に均一に形成することが出来る。内部電極に原料ガスの吹出し孔が形成されることによって、原料ガスが容器の中心部から均一に吹出され、さらに、この吹出し孔が1個又は複数個形成されることによって原料ガスの拡散が促進される。

【0065】さらに、絶縁部材に形成される溝部により、外部電極の内壁面と容器の外壁面との間の空間も真空にされ、これによって、プラズマ発生時の温度上昇を抑えることが出来る。また、この発明により製造される容器が飲料用ボトルである場合には、従来のガラス容器の代りにリターナブル容器として使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による炭素膜コーティングプラスチック容器を製造するための製造装置の一実施例を示す側断面図である。

【図2】同実施例の一部を拡大して示す断面図である。

【図3】同実施例の断熱板を示す平面図である。

【図4】この発明により製造される炭素膜コーティングプラスチック容器の一実施例を示す側断面図である。

【図5】硬質炭素膜の形成条件を示す表である。

【図6】図5の条件により形成された硬質炭素膜の膜厚等の評価結果を示す表である。

【図7】図5の条件により形成された硬質炭素膜の酸素透過度等の評価結果を示す表である。

【図8】図5の条件により硬質炭素膜が形成されたプラスチック容器の紫外可視領域における透過スペクトルを示すグラフである。

【図 9】図 5 の条件により形成された硬質炭素膜のラマン・スペクトルを示すグラフである。

【図 10】硬質炭素膜の他の形成条件を示す表である。

【図 11】図 10 の条件により形成された硬質炭素膜の膜厚等の評価結果を示す表である。

【図 12】図 10 の条件により形成された硬質炭素膜の酸素透過度等の評価結果を示す表である。

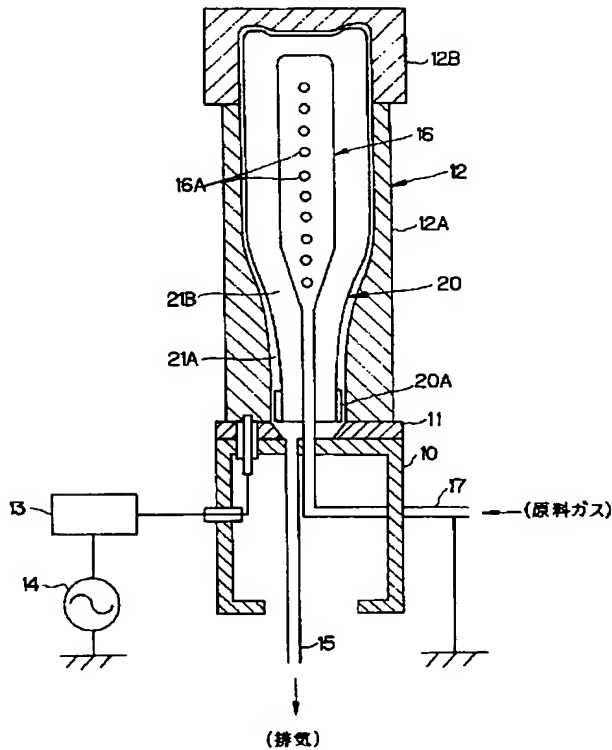
【図 13】硬質炭素膜のさらに他の形成条件を示す表である。

【図 14】図 13 の条件により形成された硬質炭素膜の膜厚等の評価結果を示す表である。

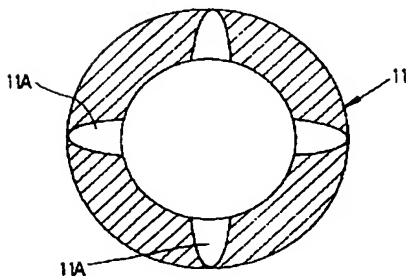
【図 15】図 13 の条件により形成された硬質炭素膜の酸素透過度等の評価結果を示す表である。

【図 16】従来技術を示す断面図である。

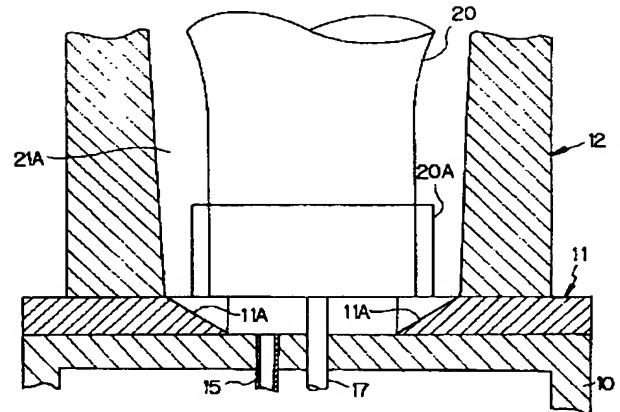
【図 1】



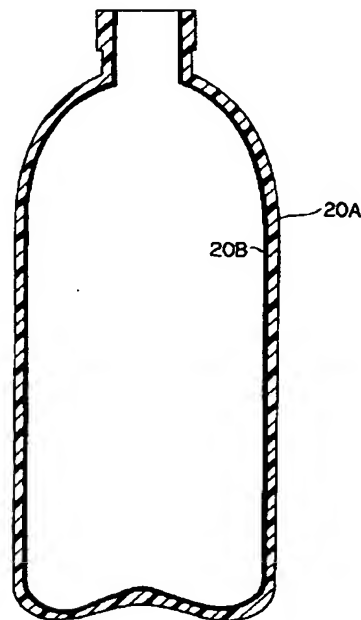
【図 3】



【図 2】



【図 4】



## 【符号の説明】

- 11…絶縁板
- 11A…溝
- 12…外部電極
- 14…高周波電源
- 15…排気管
- 16…内部電極
- 16A…吹出し孔
- 17…原料ガス供給管
- 20…容器
- 20A…口部
- 21A…外部空間
- 21B…内部空間



【図5】

実験NO.	原料		補助ガス			出力 (W)	自己バイアス (V)	時間 (S)
	種類	圧力 (Torr)	種類	流量 (ml/min)	圧力 (Torr)			
1	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-680	10
2	n-ヘキサン	0.10	なし	—	—	400	-571	10
3	n-ヘキサン	0.04	アルゴン	30	0.04	400	-678	10
4	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	500	-731	10
5	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	200	-466	10
6	n-ヘキサン	0.02	なし	—	—	400	-740	10
7	シクロヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-714	10
8	ベンゼン	0.04	なし	—	—	400	-700	10
9	P-キシレン	0.04	なし	—	—	400	-666	10
10	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-683	20
11	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	30	0.02	500	-725	10
12	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	40	0.04	500	-706	10

【図6】

実験 NO.	膜厚 (Å)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	密着性 1	密着性 2(g)	耐アルカリ性
1	1878	2.23	100/100	19.4	○
2	2756	1.88	100/100	21.7	○
3	1644	2.54	100/100	19.4	○
4	2207	2.84	100/100	21.8	○
5	1531	1.61	100/100	17.7	○
6	1069	2.75	100/100	19.9	○
7	1702	2.31	100/100	16.6	○
8	1761	2.42	100/100	17.0	○
9	1993	2.11	100/100	19.5	○
10	4174	2.28	100/100	26.1	○
11	1001	2.64	100/100	17.7	○
12	922	2.82	100/100	18.1	○

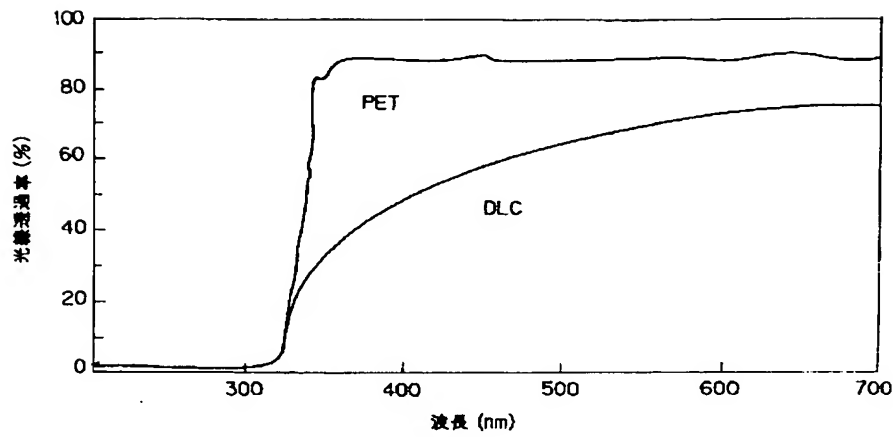
注1: 密着性 1 : 100の樹目に対し、剥離しなかった樹目の数

注2: 耐アルカリ性: ○ 優 ○ 良 × 剥離

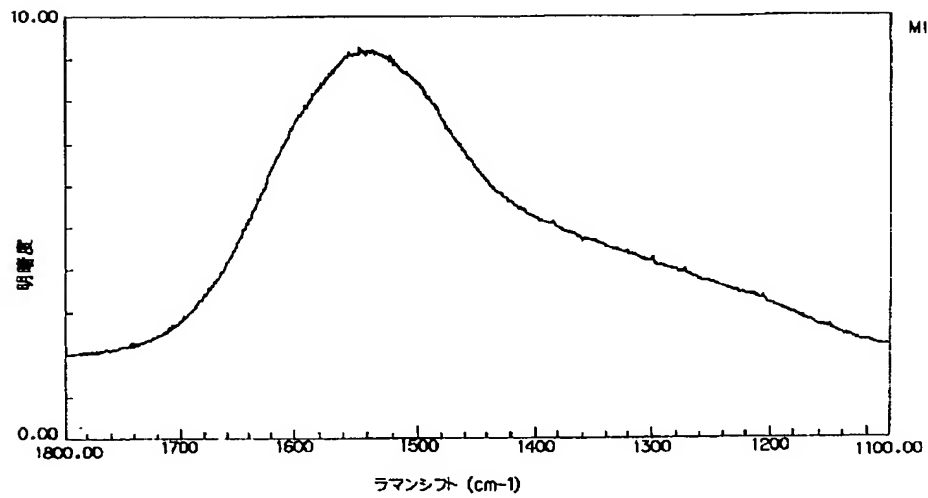
【図7】

実験 NO.	酸素透過度	二酸化炭素透過度	収着 (μg/ppm/bottle)				
	(μl/day/pkg)	(μl/day/pkg)	オクタン	オクタナール	オクタノール	ヘキサン酸エチル	d-リモネン
未処理PETボトル	43.7	142.4	21.98	81.31	37.38	40.18	56.32
1	7.8	14.8	—	—	—	—	—
2	6.2	12.2	—	—	—	—	—
3	7.5	14.4	—	—	—	—	—
4	4.3	11.9	—	—	—	—	—
5	8.9	15.7	—	—	—	—	—
6	5.6	13.6	—	—	—	—	—
7	5.6	13.0	—	—	—	—	—
8	5.5	12.5	—	—	—	—	—
9	5.4	12.6	—	—	—	—	—
10	5.0	11.9	—	—	—	—	—
11	5.7	14.3	—	—	—	—	—
12	6.0	14.0	—	—	—	—	—

【図8】



【図9】



【図10】

実験NO.	原料		補助ガス			出力 (W)	自己バイアス (V)	時間 (S)
	種類	圧力 (Torr)	種類	流量 (ml/min)	圧力 (Torr)			
1	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-688	10
2	n-ヘキサン	0.10	なし	—	—	400	-556	10
3	n-ヘキサン	0.04	アルゴン	30	0.04	400	-670	10
4	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	500	-725	10
5	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	200	-459	10
6	n-ヘキサン	0.02	なし	—	—	400	-733	10
7	シクロヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-713	10
8	ベンゼン	0.04	なし	—	—	400	-695	10
9	P-キシレン	0.04	なし	—	—	400	-657	10
10	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-683	20
11	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	30	0.02	500	-716	10
12	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	40	0.04	500	-700	10

【図 1 1】

実験 NO.	膜厚 (Å)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	密着性 1	密着性 2(g)	耐アルカリ性
1	1962	2.11	100/100	25.8	○
2	2711	1.97	100/100	23.3	○
3	1698	2.62	100/100	20.6	○
4	2315	2.73	100/100	29.5	○
5	1457	1.54	100/100	26.6	○
6	1112	2.66	100/100	27.7	○
7	1776	2.21	100/100	19.3	○
8	1809	2.65	100/100	22.5	○
9	2076	2.23	100/100	24.4	○
10	4003	2.19	100/100	31.9	○
11	954	2.88	100/100	22.1	○
12	1011	2.94	100/100	24.1	○

注1: 密着性 1 : 100の樹目に対し剥離しなかった樹目の数

注2: 耐アルカリ性: ○ 優 ○ 良 × 剥離

【図 1 2】

実験 NO.	酸素透過度	二酸化炭素透過度	吸着				
	( $\mu\text{l/day/pkg}$ )	( $\mu\text{l/day/pkg}$ )	オクタン	オクタナール	オクタノール	ヘキサン酸エチル	d-リモネン
未処理PANボトル	33.8	119.8	3.64	4.01	9.55	6.16	10.32
1	2.2	7.8	—	—	—	—	—
2	1.9	6.5	—	—	—	—	—
3	2.5	6.7	—	—	—	—	—
4	1.4	3.2	—	—	—	—	—
5	2.2	9.6	—	—	—	—	—
6	2.0	5.3	—	—	—	—	—
7	1.9	6.1	—	—	—	—	—
8	1.7	6.0	—	—	—	—	—
9	1.6	5.4	—	—	—	—	—
10	1.0	5.2	—	—	—	—	—
11	1.3	7.1	—	—	—	—	—
12	1.6	7.3	—	—	—	—	—

【図 1 3】

実験NO.	原料		補助ガス			出力	自己バイアス	時間
	種類	圧力	種類	流量	圧力			
		(Torr)		(ml/min)	(Torr)	(W)	(V)	(S)
1	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-677	10
2	n-ヘキサン	0.10	なし	—	—	400	-571	10
3	n-ヘキサン	0.04	アルゴン	30	0.04	400	-692	10
4	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	500	-755	10
5	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	200	-476	10
6	n-ヘキサン	0.02	なし	—	—	400	-721	10
7	シクロヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-719	10
8	ベンゼン	0.04	なし	—	—	400	-696	10
9	P-キシレン	0.04	なし	—	—	400	-670	10
10	n-ヘキサン	0.04	なし	—	—	400	-691	20
11	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	30	0.02	500	-728	10
12	n-ヘキサン	0.02	アルゴン	40	0.04	500	-700	10

【図 14】

実験 NO.	膜厚 (Å)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	密着性 1	密着性2(g)	耐アルカリ性
1	1978	2.33	100/100	26.5	○
2	3005	1.95	100/100	27.2	○
3	1891	2.61	100/100	26.4	○
4	2564	2.81	100/100	27.5	○
5	1611	1.72	100/100	24.3	○
6	1322	2.77	100/100	22.1	○
7	1883	2.29	100/100	20.0	○
8	1926	2.44	100/100	23.3	○
9	2079	2.08	100/100	28.9	○
10	4537	2.35	100/100	31.1	○
11	1147	2.71	100/100	22.5	○
12	1005	2.81	100/100	25.2	○

注1: 密着性 1 : 100の樹目に対し、剥離しなかった樹目の数

注2: 耐アルカリ性: ○ 優 ○ 良 × 剥離

【図 15】

実験 NO.	酸素透過度	二酸化炭素透過度	収着 (μg/ppm/bottle)				
	(μl/day/pkg)	(μl/day/pkg)	オクタン	オクタナール	オクタノール	ヘキサン酸エチル	d-リネン
未処理COCボトル	362.5	566.9	121.54	95.82	33.61	62.59	181.91
1	39.7	60.8	—	—	—	—	—
2	31.1	51.9	—	—	—	—	—
3	42.5	57.7	—	—	—	—	—
4	22.3	42.3	—	—	—	—	—
5	46.8	66.7	—	—	—	—	—
6	33.3	60.0	—	—	—	—	—
7	31.8	56.4	—	—	—	—	—
8	29.5	50.1	—	—	—	—	—
9	28.4	43.9	—	—	—	—	—
10	26.6	42.2	—	—	—	—	—
11	30.0	52.5	—	—	—	—	—
12	30.7	54.6	—	—	—	—	—

【図16】

